

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Kimio NAKAYAMA, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: SUEDE ARTIFICIAL LEATHER AND PRODUCTION METHOD THEREOF

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-286574	September 30, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
☐ are submitted herewith
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618
C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 9月30日

出願番号

Application Number:

特願2002-286574

[ST.10/C]:

[JP2002-286574]

出願人

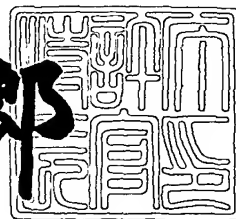
Applicant(s):

株式会社クラレ

2003年 6月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3046376



特 2 0 0 2 - 2 8 6 5 7 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 K01908FP00

【提出日】 平成14年 9月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 D06N 3/00

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 中山 公男

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 山崎 豪

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 高岡 信夫

【特許出願人】

 【識別番号】 000001085

 【氏名又は名称】 株式会社クラレ

 【代表者】 和久井 康明

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 008198

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 スエード調人工皮革およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 0. 1 デシテックス以下の極細繊維からなる 3 次元絡合体の内部に、高分子弾性体を付与してなるスエード調人工皮革であって、下記（１）～（４）、

- （１） 極細繊維がカーボンブラックを 0～8 質量％含有していること、
- （２） 高分子弾性体が平均粒径 0. 0 8～0. 6 μ m の顔料を 2～2 0 質量％含有していること、
- （３） 高分子弾性体と 3 次元絡合体の質量比が、1 5：8 5～6 0：4 0 であること、
- （４） 表面に存在する極細繊維の平均立毛長が 1 0～2 0 0 μ m であること、を満足することを特徴とするスエード調人工皮革。

【請求項 2】 3 次元絡合体および該 3 次元絡合体の裏面側に編物または織物からなる層が積層された繊維絡合体の内部に、高分子弾性体を付与してなる請求項 1 に記載のスエード調人工皮革。

【請求項 3】 3 次元絡合体の裏面側に該 3 次元絡合体とは異なる繊維からなる層が積層された繊維絡合体の内部に、高分子弾性体を付与してなる請求項 1 に記載のスエード調人工皮革。

【請求項 4】 請求項 1～3 いずれか 1 項に記載のスエード調人工皮革の少なくとも一方の面に、高分子弾性体を付与して、極細繊維から構成された立毛部と高分子弾性体から構成された銀面部が混在してなる半銀付き調人工皮革。

【請求項 5】 請求項 1～3 いずれか 1 項に記載のスエード調人工皮革の少なくとも一方の面を高分子弾性体により被覆することにより得られる銀付き調人工皮革。

【請求項 6】 キセノンアークランプ耐光堅牢性評価（ブラックパネル温度＝8 3℃、積算照射照度＝2 0 M J）で、4 級以上である請求項 1～4 いずれか 1 項に記載の人工皮革。

【請求項 7】 湿潤下の耐摩擦堅牢性が、4 級以上である請求項 1～4 いず

れか 1 項に記載の人工皮革。

【請求項 8】 スエード調人工皮革を製造するに際し、下記の①～④の工程

- ① 0. 1 デシテックス以下かつカーボンブラックを 0 ～ 8 質量％含有している極細繊維を発生させる極細繊維発生型繊維からなる 3 次元絡合体を製造する工程、
- ② 平均粒径 0. 0 8 ～ 0. 6 μm の顔料を 2 ～ 2 0 質量％含有する高分子弾性体の水分散体または溶液を 3 次元絡合体内部に、該高分子弾性体と極細繊維からなる 3 次元絡合体の質量比が 1 5 : 8 5 ～ 6 0 : 4 0 となるように付与する工程、
- ③ 極細繊維発生型繊維を 0. 1 デシテックス以下に極細化する工程、
- ④ 少なくとも一方の面を起毛処理し、表面繊維の平均立毛長を 1 0 ～ 2 0 0 μm にする工程、

を含むことを特徴とするスエード調人工皮革の製造方法。

【請求項 9】 高分子弾性体の水分散体を構成する高分子弾性体の平均粒径が 0. 0 8 ～ 0. 6 μm からなる請求項 8 に記載のスエード調人工皮革の製造方法。

【請求項 1 0】 極細繊維発生型繊維が、水溶性熱可塑性ポリビニルアルコール系共重合体成分と、水難溶性の熱可塑性成分からなる請求項 8 に記載のスエード調人工皮革の製造方法。

【請求項 1 1】 極細繊維発生型繊維が、アルカリ易溶解性ポリエステル成分と、アルカリ難溶解性の熱可塑性成分からなる請求項 8 に記載のスエード調人工皮革の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐光堅牢性、摩擦堅牢性などの堅牢性と発色性に優れ、風合い、スエード観、表面タッチの良好なスエード調人工皮革に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来から、極細繊維と高分子弾性体からなるスエード調人工皮革が知られてい

る。このような極細繊維からなるスエード調人工皮革は、スエード感や表面タッチ感、柔軟性に優れており、天然皮革に類似した素材として高く評価されてきた。このようなスエード調人工皮革を着色する方法としては、染料を用いた着色法が広く用いられている。しかしながら、極細繊維は通常繊維度の繊維に比べてその細さゆえに、発色性、摩擦堅牢性、耐光堅牢性が大きく劣っている。更に、極細繊維を発色させるには通常繊維度の繊維に比べて数倍から20倍程度の染料が必要であり、摩擦堅牢性などの堅牢性を低下させる大きな要因となっているばかりか、コスト面でも問題を有する。更に、スエード調人工皮革を構成する高分子弾性体は一般に繊維より耐光堅牢性、耐摩擦堅牢性が大きく劣り、スエード調人工皮革の耐光堅牢性、耐摩擦堅牢性が劣る大きな要因となっている。人工皮革を含むカーシート素材においては、特に厳しい条件下での長期安定性が求められているが、ユーザーの要求する厳しいスペックをクリアする染料がほとんど無く、あっても非常に高価であって工業的に使用できないものであった。そして現在、発色性と耐光堅牢性、摩擦堅牢性の改良が強く求められており、それら種々の問題を、従来から行われている染料で発色させるアプローチで克服することは、既に限界の域に達している。

【0003】

それらの問題を改良する試みとして、極細繊維を発生する不織布に顔料を含む高分子弾性体を付与した後に染料で着色する方法が提案されている（例えば、特許文献1、および特許文献2参照。）。該方法で幾らかの耐光性能の改良はみられるが、極細繊維は染料で発色されており、染料自身の光変色が起こることから耐光性の改良には限界がある。加えて該方法は、繊維と高分子弾性体の色差を付けて玉虫色調あるいは凹凸模様調の立毛シートを得ることを主目的としており、本発明が目的とする一般的なスエード調人工皮革とは異なる。また、染料の替わりに顔料を繊維構成ポリマー中に混合添加して、着色した極細繊維を用いる方法もいくつか提案されている（例えば、特許文献3参照。）。該方法で幾らかの耐光性能の改良はみられるが、高分子弾性体の光劣化については何ら対策が採られていないことから、耐光性の改良には限界がある。加えて、バラエティーに富む色調を揃えることは紡糸製造設備での切替えロスが大きく工業的に困難であるば

かりでなく、極細繊維では十分な発色性は得られず、十分な発色性を有するよう多量の顔料を混合添加すると、紡糸中にフィルター詰まりや昇圧が生じて紡糸そのものが困難になる。さらには、それによって得られる繊維の物性が大きく低下するなどの問題も抱えている。

【 0 0 0 4 】

また、染料の替わりに顔料をポリマー中に混合添加して着色した極細繊維を用い、染料で染色する方法もいくつか提案されている（例えば、特許文献 4 および特許文献 5 参照。）。該方法で幾らかの耐光性能の改良はみられるが、前述の提案と同様に、染料を用いて発色させており、染料自身の光変色が起こること、および高分子弾性体の光劣化については何ら対策が採られていないことから、耐光性の改良には限界がある。加えて、バラエティーに富む色調を揃えることは紡糸製造設備での切替えロスが大きく工業的に困難であるばかりでなく、極細繊維では十分な発色性は得られず、十分な発色性を有するよう多量の顔料を混合添加すると、紡糸中にフィルター詰まりや昇圧が生じて紡糸そのものが困難になる。さらには、それによって得られる繊維の物性が大きく低下するなどの問題も抱えている。また、カーボンブラックなどの顔料を繊維構成ポリマー中に混合添加して着色した極細繊維を用いて染料で染色して発色させる方法も公知である（例えば、特許文献 6 および特許文献 7 参照。）。該方法では極細繊維を比較的少ない染料で濃色化できる点にメリットがあるものの、染料で発色させる従来の方法であり、高分子弾性体の光劣化対策も採られておらず、十分な摩擦堅牢性、耐光堅牢性を有することは困難である。一方で、繊維シートに染料と顔料およびバインダー樹脂を含浸処理して、染料と顔料で着色する方法も提案されている（例えば、特許文献 8 参照。）。該方法で幾らかの摩擦堅牢性および耐光性能の改良はみられるが、染料で着色しており、染料自身の光変色が起こることから耐光性の改良には限界がある。加えて、顔料とバインダー樹脂を含浸して固化させた場合、顔料はバインダー樹脂と共に固定化して繊維間の隙間に存在するが、バインダー樹脂が少ない量しか付与されておらず、色斑が生じて高級感のあるスエード調人工皮革は得られにくい。そして、該方法を高分子弾性体が人工皮革全質量の 1 5 質量%程度以上の割合で繊維不織布と組み合わせられている人工皮革用途へ適用す

ることは、風合い面、立毛長が長毛になりすぎることおよび引張物性や表面強度に劣る等の点において困難である。

【 0 0 0 5 】

また、顔料およびバインダー樹脂を水浴中で吸尽処理して繊維あるいは繊維とバインダー樹脂を顔料で着色する方法も提案されている（例えば、特許文献 9 および特許文献 1 0 参照。）。該方法では比較的耐光性能の良いものが得られるが、繊維に顔料を吸着させた後にバインダー樹脂で顔料を固着させる方法（いわゆる顔料吸尽染色法）では、繊維に顔料とバインダー樹脂が付着するため、バインダー樹脂特有のタックやざらざら感が強く感じて表面タッチやスエード感の劣ったものとなる。加えて、該方法では編織物などへの適用に主眼を置いたものであり、バインダー樹脂を少ない量しか付与していない。従って、該方法を高分子弾性体が人工皮革全質量の 1 5 質量 % 程度以上の割合で繊維不織布と組み合わせられている人工皮革用途へ適用することは、風合い面、立毛長が長毛になりすぎることおよび引張物性や表面強度に劣る等の点で困難である。

【 0 0 0 6 】

以上のことから、これまで開示されている方法では、染料を用いて着色されているため耐光堅牢性改良には限界があり、あるいは染料の代わりに顔料を用いて着色する方法においても物性に優れかつ高級感のあるスエード調人工皮革を得ることが得られていない。

そして、耐光堅牢性、摩擦堅牢性と発色性、スエード感、表面タッチ、風合いを同時に満たすスエード調人工皮革が強く求められているのに関わらず、そのような素材を工業的に生み出すことが出来ていない。

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】

特開昭 6 3 - 3 1 5 6 8 3 号公報（第 1 - 6 頁）

【特許文献 2】

特開昭 5 8 - 1 9 7 3 8 9 号公報（第 1 - 4 頁）

【特許文献 3】

特公昭 6 2 - 3 7 2 5 2 号公報（第 1 - 4 頁）

【特許文献 4】

特開平 5 - 3 3 1 7 8 2 号公報 (第 2 - 4 頁)

【特許文献 5】

特開平 2 0 0 0 - 4 5 1 8 6 号公報 (第 1 - 7 頁)

【特許文献 6】

特開 2 0 0 2 - 1 4 6 6 2 4 号公報 (第 2 - 7 頁)

【特許文献 7】

特開 2 0 0 1 - 2 7 9 5 3 2 号公報 (第 2 - 7 頁)

【特許文献 8】

特開平 1 0 - 1 0 2 3 8 5 号公報 (第 2 - 6 頁)

【特許文献 9】

特開 2 0 0 1 - 2 4 8 0 8 0 号公報 (第 2 - 6 頁)

【特許文献 1 0】

特開平 1 0 - 2 5 9 5 7 9 号公報 (第 2 - 5 頁)

【0 0 0 8】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記諸問題を解決し、耐光堅牢性、摩擦堅牢性などの堅牢性と発色性に優れ、スエード調の外観、表面タッチおよび風合いに優れたスエード調人工皮革を提供することにある。

【0 0 0 9】

【課題を解決するための手段】

上記課題を達成すべく本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、ついに本発明に至った。すなわち、本発明は、0.1 デシテックス以下の極細繊維からなる 3 次元絡合体の内部に、高分子弾性体を付与してなるスエード調人工皮革であって、下記 (1) ~ (4)、

- (1) 極細繊維がカーボンブラックを 0 ~ 8 質量% 含有していること、
- (2) 高分子弾性体が平均粒径 0.08 ~ 0.6 μ m の顔料を 2 ~ 20 質量% 含有していること、
- (3) 高分子弾性体と 3 次元絡合体の質量比が、15 : 85 ~ 60 : 40 である

こと、

(4) 表面に存在する極細繊維の平均立毛長が $10\sim 200\mu\text{m}$ であること、
を満足することを特徴とするスエード調人工皮革である。

【0010】

また、本発明におけるスエード調人工皮革を製造するに際し、下記の①～④の
工程、

- ① 0.1 デシテックス以下かつカーボンブラックを0～8質量%含有している極
細繊維を発生させる極細繊維発生型繊維からなる3次元絡合体を製造する工程、
- ② 平均粒径 $0.08\sim 0.6\mu\text{m}$ の顔料を2～20質量%含有する高分子弾性体
の水分散体または溶液を3次元絡合体内部に、該高分子弾性体と極細繊維からな
る3次元絡合体の質量比が $15:85\sim 60:40$ となるように付与する工程、
- ③ 極細繊維発生型繊維を0.1 デシテックス以下に極細化する工程、
- ④ 少なくとも一方の面を起毛処理し、表面繊維の平均立毛長を $10\sim 200\mu\text{m}$
にする工程、

を含むことを特徴とするスエード調人工皮革の製造方法である。

そして、本発明は、染料を用いずにカーボンブラックと顔料で、スエード調人
工皮革を構成する繊維と高分子弾性体を着色することに大きな特徴がある。

【0011】

【発明の実態の形態】

以下に本発明について詳細に説明する。

本発明は、スエード調人工皮革を構成する極細繊維および該繊維からなる立毛
繊維長に第一の特徴がある。そして、従来から用いられている極細繊維を染料で
着色したり顔料を吸尽染色処理して着色することによって、実質的に発色させる
ものではない。すなわち本発明の極細繊維は、極細繊維を構成するポリマーに対
してカーボンブラックを0～8質量%含有し、平均単繊維繊度0.1 デシテック
ス以下の極細繊維からなるものである。そして、さらに該極細繊維からなる平均
立毛長を $10\sim 200\mu\text{m}$ にすることが必要である。

発明者らは、0.1 デシテックス以下の繊維まで細くなると、繊維の発色性が
大きく低下して繊維を発色させるよりも、スエード調人工皮革の表面繊維の根元

に存在する高分子弾性体を着色し、極細繊維の立毛長を $10 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲に規定して、下地にあたる顔料を含有した高分子弾性体の色で主として発色させた方が良好な発色性が得られること、さらには、表面繊維の立毛長を $10 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲のとなるように短毛気味にして下地にあたる高分子弾性体を発色させれば、必要とする製品色に繊維が着色されていなくとも繊維をカーボンブラックの含有量のみを調整して着色するだけで、発色性に優れたスエード調の外観を有することを見出した。

【0012】

本発明の極細繊維は、カーボンブラックを $0 \sim 8$ 質量%含有していることが必要である。そして、カーボンブラックが極細繊維を構成するポリマー中に混在一体化して存在し、主として極細繊維を構成するポリマー中に埋包されていることが好ましい。ここでいうカーボンブラックが極細繊維を構成するポリマー中に混在一体化して存在し、主として極細繊維を構成するポリマー中に埋包されているとは、カーボンブラックと極細繊維を構成するポリマーが別々に偏って存在すること無く、実質的にカーボンブラックが極細繊維を構成するポリマー中に均一に分散している状態をいう。カーボンブラックの平均粒子径や分散状態については、光学あるいは電子顕微鏡等で極細繊維の断面および表面を観察する方法で確認できる。

また、濃色の外観を有するスエード調人工皮革を得る場合には、該極細繊維に含有するカーボンブラックは、顔料を含有する高分子弾性体と極細繊維の色の濃さを近似させ、得られるスエード調人工皮革の外観に高級感を醸し出すのに必要である。繊維にカーボンブラックを添加せず顔料を含有した高分子弾性体のみで発色させた場合、白または淡色の外観を有するスエード調人工皮革の場合はさほど問題とならないが、濃色の際には白けた表面繊維が目立ち外観に劣ったものとなる。カーボンブラックの含有量は、得ようとするスエード調人工皮革の色の濃さ、色調、および繊維の繊度により便宜選択すれば良いが、淡色の場合は $0 \sim 1$ 質量%、濃色の際には $1 \sim 6$ 質量%程度、濃色で且つ単繊維が 0.01 デシテックス未満の非常に小さい繊度の際には $2 \sim 8$ 質量%が好ましい。カーボンブラックの含有量が 8 質量%を超える場合には、極細繊維を構成するポリマー中に埋包され

ていない割合が増加して得られるスエード調人工皮革の摩擦堅牢性が低下する。加えて、得られる極細繊維の繊維物性が低下して実用上問題が生じるばかりか、紡糸性が劣り工業的に製造することが困難となる。極細繊維中のカーボンブラックの含有量については、カーボンブラックを実質的に溶解あるいは分解せず、極細繊維を構成するポリマーのみを溶解除去あるいは分解除去することで求められる。

【 0 0 1 3 】

一方、極細繊維に各種顔料を混合してバラエティーに富む色調を揃えることも考えられるが、紡糸製造設備での切替えロスが大きく工業的に困難であるばかりでなく、顔料の種類によって、紡糸中にフィルター詰まりや昇圧および捲取性などの紡糸性更には繊維物性が大きく影響を受け、それを各種顔料に対して工業的に技術確立することは不可能に近い。加えて前述したように、0.1デシテックス以下の極細繊維になると、繊維自体の発色性が大きく劣るため、ぼやけた発色しか得られない。従って、工業的に困難な、バラエティーに富む色調を揃える必要はなく、顔料の中でも、比較的紡糸性に優れ繊維物性への影響も小さいカーボンブラックのみで極細繊維を着色し、下地にあたる高分子弾性体で主として発色させる本発明の方法が工業的にも優れている。

【 0 0 1 4 】

また、極細繊維に含有しているカーボンブラックの平均一次粒径としては10～60nmであることが、カーボンブラックが極細繊維を構成するポリマー中に混在一体化して存在し、主として極細繊維を構成するポリマー中に埋包され易い点で好ましい。カーボンブラックの平均一次粒径が10nm未満の場合には、紡糸中にカーボンブラックの凝集が起こり易いことに起因して均一な繊維を得ることができにくく色斑、物性斑等の品質安定性の問題が生じ易く、また、紡糸性が低下する傾向がある。逆に、カーボンブラックの平均一次粒径が60nmを超える場合には、得られるスエード調人工皮革の耐光堅牢性、発色性が低下する傾向にある。また、紡糸工程でのフィルター詰まりが起こり易く紡糸性が低下する傾向がある。また、カーボンブラックは一般に複数の一次粒子が集合した集合体（以下アグリゲートと呼ぶ）で存在するが、アグリゲートの平均粒子径としては2

0～200 nmであることが、カーボンプラックが極細繊維を構成するポリマー中に混在一体化して存在し、主として極細繊維を構成するポリマー中に埋包され易く、発色性、耐光堅牢性、紡糸性が良好であることからより好ましい。

また、本発明の極細繊維の平均単繊維度は0.1デシテックス以下であることが必要である。極細繊維の繊維度が0.1デシテックスを超える場合には、得られるスエード調人工皮革において、カーボンプラックで着色あるいは着色しない繊維と顔料で着色した高分子弾性体の色差や黒度差が目立ち外観に劣ったものとなる。加えて、繊維度が大きいことに起因してスエード感や表面タッチに劣ったものとなる。極細繊維の繊維度は、0.0001～0.1デシテックス、特に0.0001～0.05デシテックスであることが、顔料で着色した高分子弾性体とのバランスの良い発色性、スエード感、表面タッチに優れた高級感のあるスエード調人工皮革が得られることから好ましい。スエード調人工皮革の構成する極細繊維の平均繊維度は、走査型電子顕微鏡でスエード調人工皮革の断面および表面を観察する方法などで確認できる。

【0015】

また、スエード調人工皮革の表面に存在する表面繊維の平均立毛長を10～200 μm にすることが必要である。表面繊維の平均立毛長が200 μm を超える場合には、得られるスエード調人工皮革において黒色で着色した繊維と顔料で着色された高分子弾性体の色差や黒度差が目立ち外観に劣ったものとなるのに加えて、下地にあたる高分子弾性体を繊維で覆い隠してしまうので、発色性に劣ったものとなる。逆に、表面繊維の平均立毛長が10 μm 未満である場合には、高分子弾性体特有のタックが感じて、スエード感や表面タッチに劣ったものとなる。表面繊維の平均立毛長は、スエード調とするには50～150 μm 、短毛のヌバック感を有するスエードとするには10～100 μm が特に好ましい。また、スエード調人工皮革の表面に存在する表面繊維の平均立毛長は、走査型等の電子顕微鏡でスエード調人工皮革の断面および表面を観察する方法などで確認できる。

【0016】

本発明は、スエード調人工皮革を高分子弾性体中に含有させた顔料で主に発色させることに第二の特徴がある。本発明は、顔料を2～20質量%含有した高分

子弾性体であることが必要であり、高分子弾性体中に顔料が混在一体化して存在し、主として顔料が高分子弾性体を構成するポリマーに埋包されていることが好ましい。ここでいう高分子弾性体中に顔料が混在一体化して存在し、主として顔料が高分子弾性体を構成するポリマーに埋包されているとは、顔料と高分子弾性体が別々に偏って単独で存在すること無く、実質的に顔料が高分子弾性体中に均一分散している状態をいう。顔料が2質量%未満の場合には、得られるスエード調人工皮革において十分な発色性、耐光堅牢性を満たすことが困難となる。逆に、顔料が20質量%を超える場合には、顔料が高分子弾性体の持つ形態保持性能を低下させて、得られるスエード調人工皮革の引張強力、耐表面摩耗性などが低下し、実用上問題が生じるのに加え、高分子弾性体に埋包されていない顔料の割合が増加し得られたスエード調人工皮革の摩擦堅牢性、特に湿潤下での摩擦堅牢性が低下する。高分子弾性体中の顔料と高分子弾性体のポリマーとの比率については、例えば、顔料を溶解または分解除去せず、高分子弾性体を構成するポリマーのみを溶解除去あるいは分解除去する溶剤を使用することで求められる。

【0017】

また、高分子弾性体に含有している顔料の平均粒径は0.08~0.6 μm であることが必要である。高分子弾性体に含有している顔料の平均粒径が0.08 μm 未満である場合には、顔料自体の隠蔽性、耐光堅牢性が低下することに起因してスエード調人工皮革の耐光堅牢性が劣るばかりか、顔料を加えた高分子弾性体液中で顔料が凝集しやすくなって顔料を高分子弾性体液中に均一に分散させることが難しくなり、得られるスエード調人工皮革の発色斑が生じる。逆に、高分子弾性体に含有している顔料の平均粒径が0.6 μm を超える場合には、顔料が高分子弾性体の形態保持性能を低下させることに起因して、高分子弾性体中に顔料が混在一体化して存在しにくく、さらに顔料が高分子弾性体を構成するポリマーに埋包されにくく、得られるスエード調人工皮革の引張強力、耐表面摩耗性などを低下し、実用上問題が生じるばかりか、高分子弾性体液中で顔料が沈降しやすくなって、顔料を含有する高分子弾性体を付与する工程性に劣る。顔料の平均粒径としては、0.1~0.4 μm が特に好ましい。スエード調人工皮革の高分子弾性体中に含有する顔料の平均粒子径や分散状態については、光学あるいは

走査型等の電子顕微鏡等でスエード調人工皮革の断面および表面を観察する方法で確認できる。

【0018】

本発明は、高分子弾性体と3次元絡合体の質量比が、15:85~60:40であることに第3の特徴がある。ここでいう高分子弾性体と3次元絡合体の質量比は高分子弾性体中に顔料が含まれた状態での質量と3次元絡合体の質量との比と定義する。本発明のスエード調人工皮革は、高分子弾性体中の顔料で主として発色させるため、高分子弾性体が15質量%未満の場合には、高分子弾性体を均一に付着させることが困難となり色斑が生じる。加えて得られるスエード調人工皮革の発色性や色の鮮明性が劣る。本発明の顔料を含有する高分子弾性体は、極細繊維をバインドして表面立毛長を10~200 μ mの範囲にすること、および形態保持させて力学物性を確保する役割も担っているため、高分子弾性体が15質量%未満の場合には、表面繊維がぼさぼさの長毛となり繊維と高分子弾性体の色斑が目立ってスエード感に劣るのに加え、表面強度や引張強さに劣ったものとなる。逆に高分子弾性体が60質量%を超える場合には、得られるスエード調人工皮革の表面に存在する高分子弾性体が多すぎて高分子弾性体特有のタックが強く感じられて立毛感が不足し、さらにはゴムライクな風合いとなり、スエード感や表面タッチが劣り高級感のあるスエード調人工皮革が得られない。また、高分子弾性体と3次元絡合体の比率は、25:75~45:55の範囲であることが特に好ましい。高分子弾性体と3次元絡合体の比率については、3次元絡合体を構成する極細繊維あるいは高分子弾性体の何れか一方のみを溶解除去あるいは分解除去することで容易に求められる。また、顔料を含有した高分子弾性体を付与する時期については、極細繊維発生型繊維が3次元絡合した不織布を製造する工程の後、極細繊維発生型繊維を0.1デシテックス以下に極細化する工程の前のいずれかの工程で行うことが、得られるスエード調人工皮革のスエード感、表面タッチ、柔軟性、引裂強力が良好であることから好ましい。以上より、本発明者らは、染料を用いずに、耐光堅牢性、摩擦堅牢性の優れた、スエード調人工皮革を構成する繊維と高分子弾性体をカーボンブラックと顔料で着色させること、更には、染料を用いずに顔料で高分子弾性体を発色させて高感性的なスエード調人工

皮革を得る工業的手法として、前記した第1、第2、第3を主とした技術を見出し、本発明に至った。

【0019】

本発明の極細繊維を得る方法は、0.1デシテックス以下の極細繊維を発生させる極細繊維発生型繊維を水系溶剤抽出処理、アルカリ抽出処理、有機溶剤抽出処理、あるいは分割処理して得る等公知の方法が挙げられる。例えば、水系溶剤抽出、アルカリ抽出、有機溶剤抽出処理で除去される成分を排して極細繊維を得る海島型複合繊維や混合紡糸型複合繊維、あるいは、分割処理で極細繊維を得る剥離分割型複合繊維などの多成分系複合繊維を指すことができる。中でも、0.1デシテックス以下の極細繊維を得ることが容易な点から海島型複合繊維や混合紡糸型複合繊維が好ましい。更に、本発明のスエード調人工皮革は、実質的に染料を使用せず、高分子弾性体中の顔料で主として発色させるため、従来の繊維を染色する方法で発色性が低いため適用が困難であった超極細繊維と呼ばれる0.01デシテックス以下の非常に細い繊度の繊維も適用可能であり、さらに、0.0001～0.01デシテックスの繊度を用いることで高級感のあるヌバック感のあるのスエード調人工皮革を製造することも可能である。

【0020】

本発明の極細繊維を構成するポリマーは、繊維形成性を有し、水系溶剤抽出処理、アルカリ抽出処理、有機溶剤抽出処理、あるいは剥離分割処理などで極細繊維を発生させるポリマーであれば、特に限定されない。具体的には、ポリエチレンテレフタレート、イソフタル酸変性ポリエチレンテレフタレート、スルホイソフタル酸変性ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどの結晶性ポリエステル類や、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン66など、ラクタムの開環重合、アミノカルボン酸の脱水重縮合あるいは脂肪族ジアミンと脂肪族ジカルボン酸の脱水重縮合により得られるポリアミド類、あるいはポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブチレンなどのポリオレフィン類、およびこれらの共重合物、変性体、あるいはそれらの複数ポリマーからなる剥離分割可能なポリマーの組み合わせなどが挙げられる。中でも、ポリエステル類ではポリエチレンテレフタレート、イソフタル酸変性ポリエチレンテレフタレート

、ポリアミド類ではナイロン 6、ポリオレフィン類ではポリプロピレンが、紡糸性などの工程性に優れ、得られるスエード調人工皮革の力学物性などが優れる点から好適である。

【 0 0 2 1 】

本発明において、海島型複合繊維、混合紡糸型複合繊維を構成し、水系溶剤抽出処理、アルカリ抽出処理、有機溶剤処理で除去されるポリマーとしては、公知のポリマーを使用すれば良いが、具体的には、水系溶剤で抽出可能なポリビニルアルコール類、ポリビニルアルコール共重合体類、共重合ポリエステル類、共重合ポリアミド類、アルカリ溶剤で抽出可能な易アルカリ抽出タイプのポリエステル類、トルエンやパークレンなどの有機溶剤で抽出可能なポリエチレン類、ポリスチレン類、などが挙げられる。中でも、抽出処理において顔料が流出しにくく多様な顔料が使用できる点および環境に配慮可能な点から、水系溶剤で抽出可能なポリビニルアルコール共重合体で代表される水溶性熱可塑性ポリビニルアルコール共重合体類、アルカリ易溶性ポリエステル類、共重合ポリアミド類などの成分を用いることが好適である。ただし、アルカリ溶剤で抽出可能な易アルカリ抽出タイプのポリエステル類や、水系溶剤で抽出可能なポリビニルアルコール共重合体で代表される水溶性熱可塑性ポリビニルアルコール共重合体類、水系溶剤で抽出可能なポリビニルアルコール類、共重合ポリエステル類、共重合ポリアミド類中は、あまり高温で紡糸すると紡糸性が悪化を招くため、極細繊維を構成する成分の融点を適宜選択することが必要である。特に、好ましい極細繊維発生型繊維の例としては、水溶性熱可塑性ポリビニルアルコール系共重合体成分と、水溶性熱可塑性ポリビニルアルコール系共重合体成分の融点プラス 6 0℃以下の融点を有する水難溶性の熱可塑性成分からなる水抽出性極細繊維発生型繊維、あるいは、アルカリ易溶性ポリエステル成分と、アルカリ易溶性ポリエステル成分の融点プラス 6 0℃以下の融点を有するアルカリ難溶性の熱可塑性成分からなるアルカリ抽出性極細繊維発生型繊維である。

【 0 0 2 2 】

本発明の極細繊維に含有するカーボンプラックは、カーボンプラックが極細繊維を構成するポリマー中に混在一体化して存在し、主としてカーボンプラックが

極細繊維を構成するポリマーに埋包されうる物であれば、特に限定されないが、平均一次粒径としては10～60nmであることが好ましい。カーボンブラックには、チャンネルブラック、ファーンズブラック、サマールブラックなどがあり、本発明で使用するカーボンブラックはそれ自体の種類を何ら限定するものではない。カーボンブラックの添加法としては、極細繊維を構成するポリマーと顔料を押出機などのコンパウンド設備を用いて混練した後ペレット化したマスターバッチ方式を採用することが、極細繊維を構成するポリマー中におけるカーボンブラックの分散性が良好となる点で好ましい。極細繊維を構成するポリマー中におけるカーボンブラックの分散性については、予め紡糸試験などによりカーボンブラックの分散性を評価して、カーボンブラックが極細繊維を構成するポリマーに主として埋包されている事を確認しておくことが好ましい。

【0023】

本発明の極細繊維を構成するポリマーには、本発明の目的・効果を損なわない範囲内で必要に応じて各種添加剤を配合して使用することができる。例えば、触媒、着色防止剤、耐熱剤、難燃剤、蛍光増白剤、艶消剤、着色剤、光沢改良剤、制電剤、芳香剤、消臭剤、抗菌剤、防ダニ剤、無機微粒子などが含まれてもよい。また、必要に応じて、抽出除去されるポリマーに添加剤を配合しても良い。

【0024】

得られた極細繊維発生型繊維を必要に応じて延伸、捲縮などの処理工程を経て繊維度1～15デニール、繊維長2～80mmの短繊維ウェブを作成する。該繊維ウェブの形成は、カードで解繊し、ウェバーを通してランダムウェブまたはクロスラップウェブを形成した後、ニードルパンチ処理を行う方法、あるいは、抄紙方法でウェブを作成した後、水流絡合処理を行う方法などの公知の方法によりなされる。

【0025】

また、必要により本発明の目的効果を損なわない範囲において、他の繊維を混合させても、本発明の3次元絡合体の裏面側（立毛表面と反対側）に形態安定化または支持体として編物または織物を積層して不織布化を行っても良い。特に、本発明は高分子弾性体中の顔料で主として着色するため、従来の繊維を染色する

方法では適用が困難であった染色性の異なる繊維、例えば繊維度が異なる繊維、あるいはポリエステル、ナイロン、ポリプロピレン等のように染色性が異なる異種ポリマーからなる繊維の共用が可能であり、本発明は多方面の人工皮革用途に用いることができる。特に、本発明のスエード調人工皮革を構成する3次元絡合体が表面層に存在し、且つ編物または織物が該3次元絡合体の裏面側に存在するスエード調人工皮革、あるいは本発明のスエード調人工皮革を構成する3次元絡合体が表面層に存在し、且つ該3次元絡合体の裏面側に異種繊維が存在するスエード調人工皮革も、用途に応じて物性、風合いや各種機能などを調節することができ好適な例として挙げられる。なお、ここでいう裏面側に用いる異種繊維とは、表面側（立毛表面と反対側）に存在する繊維とはポリマー種類や繊維繊維度などが異なる繊維のことを示す。

【0026】

そして、必要に応じて繊維絡合不織布を50～150℃の範囲の温度で加熱処理、あるいは50～95℃の範囲の熱水槽で繊維絡合不織布を熱水加熱処理し、繊維絡合不織布を収縮させてもよい。収縮率は、可細化複合繊維の種類、質量比率、紡糸条件、延伸条件などにより決まるが、シートの外観を良好にする点で、面積収縮率が5～50%の範囲にあることが好ましい。

【0027】

必要に応じて、不織布に、溶解除去可能な樹脂、たとえばポリビニルアルコール系樹脂などの水溶性糊剤を付与して、不織布を仮固定してもよい。

3次元繊維絡合体、編物や織物等が積層されたあるいはプレスして得られた繊維絡合体の厚みは、得られる人工皮革の用途等によって任意に選択でき、特に制限されるものではないが、1枚もの場合にその厚みは0.2～10mm程度であることが好ましく、0.4～5mm程度であることがより好ましい。密度は0.20～0.65g/cm³が好ましく、0.25～0.55g/cm³がより好ましい。0.20g/cm³未満であると繊維の立毛感が不足し、さらに機械物性も低下する。0.65g/cm³を越えると得られる人工皮革の風合いが硬くなる傾向がある。

【0028】

本発明のスエード調人工皮革は、発色および繊維絡合不織布をバインドしてスエード感、表面タッチや風合いを良好なものにするため、および、引張強力や表面強度などの物性を確保するために、顔料を含有する高分子弾性体を付与することが必要である。使用する顔料を含有した高分子弾性体溶液としては、ウレタン系重合体、アクリル系重合体を水などの非溶剤中に分散させた重合体分散液と顔料を水などの非溶剤中に分散あるいは溶解させた顔料分散液を混合した後、あるいはウレタン系重合体、アクリル系重合体を有機溶剤に溶解した重合体溶液と顔料を有機溶剤中に分散あるいは溶解させた顔料液を混合した後、3次元絡合体または積層繊維絡合体に含浸し、熱処理して乾式凝固、あるいは熱処理、熱水処理、スチーム処理して感熱凝固する方法、あるいは、樹脂の非溶剤で処理して湿式凝固する方法などが例として挙げられる。中でも、水系の高分子弾性体水分散体と顔料水分散体の混合水分散体を含浸し、熱処理して乾式凝固、あるいは熱処理、熱水処理、スチーム処理して感熱凝固する方法が、有機溶剤による顔料の溶出が無く広範囲な顔料を使用できる点、および含浸設備と凝固設備がコンパクトで工業的に色の切り替えが容易であることから好ましい例として挙げられる。また、顔料を含有する高分子弾性体は、3次元絡合体または積層繊維絡合体全体に均一に付与されるように凝固しても良いし、表面にマイグレーションさせて厚み方向に勾配をつけて付与しても良いが、色斑を無くし均一に発色させることができる点から、感熱ゲル化性化合物を添加する等の公知の方法で絡合体全体に均一に付与されるように高分子弾性体を凝固する方法が好ましい。また、重合体液を含浸し、凝固、乾燥した後において、高分子重合体は繊維に接着していてもよいし、また重合体と繊維との間に空間を形成していても良いが、繊維束からなる絡合体の場合には高分子重合体と繊維束内部の繊維との間ではほとんど接着しておらず、高分子重合体と繊維束との間で接着している部分と空間を形成している部分が混在している状態であることが、スエード感、表面タッチ、風合い、表面強度、引裂強力が良好であることから好ましい。

【 0 0 2 9 】

また、高分子重合体水分散体の平均粒子径としては、 $0.08 \sim 0.6 \mu\text{m}$ であることが好ましい。 $0.6 \mu\text{m}$ 以上であると、高分子弾性体自体が不透明とな

り、含有する顔料の発色性を妨げて得られるスエード調人工皮革の発色性、鮮明性に劣ったものとなり易い。逆に、水分散体の平均粒子径が $0.08\mu\text{m}$ 未満の場合には、顔料との混和性が不良になり易く、含浸工程性中に顔料と高分子重合体とが分離して含浸工程性が低下する傾向にあり、得られるスエード調人工皮革の風合いが堅くなる傾向がある。高分子重合体水分散体の平均粒径としては、 $0.2\sim 0.4\mu\text{m}$ が特に好ましい。高分子弾性体の水分散体の平均粒子径は、動的散乱法などの公知の方法で測定できる。また、スエード調人工皮革における高分子弾性体水分散体の平均粒径についても、光学あるいは走査型電子顕微鏡を用い必要に応じて着色処理や架橋性樹脂処理をすることで測定することができる。

【0030】

本発明の高分子弾性体に含有する顔料としては、平均粒径が $0.08\sim 0.6\mu\text{m}$ である必要があり、顔料が高分子弾性体を構成するポリマー中に混在一体化して存在し、主として顔料が高分子弾性体を構成するポリマーで埋包されうる顔料であることが好ましい。例えば、種々の有機系顔料および無機系顔料が使用できる。有機顔料としては、例えばフタロシアニン系、アントラキノ系、キナクリドン系、ジオキサジン系、ペリレン系、チオインジゴ系、アゾ系顔料等が挙げられる。また、無機系顔料としては、例えば、酸化チタン、カーボンブラック、ベンガラ、クロムレッド、モリブデンレッド、リサージ、酸化鉄等が挙げられる。高分子弾性体液が水などの非溶剤の分散体である場合には使用する顔料も水などの非溶剤の分散体、高分子弾性体液が溶剤系の場合には使用する顔料も溶剤系に分散あるいは溶解した物を使用することが、高分子弾性体溶液中における顔料の分散性が良好となるため好ましい。特に高分子弾性体および顔料がいずれも水などの非溶剤の分散体である物を使用することが有機溶剤による顔料の溶出が無く広範囲な顔料を使用できる点で好ましい。また、高分子弾性体の水分散体、顔料水分散体双方共に、ノニオン系あるいはアニオン系あるいはその併用系で分散されているものを用いることが、高分子弾性体中の顔料の分散性、および高分子弾性体と顔料の配合液の液配合安定性が良好で、高分子弾性体中に顔料が均一に分散して顔料が高分子弾性体に埋包されやすい点で好ましい。また、高分子弾性体中の顔料の分散性、および高分子弾性体と顔料の配合液の液安定性について、

前もって試験して高分子弾性体中に顔料が均一に分散し、顔料が主として高分子弾性体に埋包されることを確認して使用することが好ましい。

【0031】

極細繊維発生型繊維と高分子弾性体からなるシート状物を、極細繊維および高分子弾性体の非溶剤であり且つ抽出除去成分の溶剤である処理液で抽出除去成分を除去する、あるいは剥離型分割繊維の分割剥離処理を施し、極細繊維発生型繊維を極細化する。特に、水系溶剤、すなわち熱水、アルカリ液で抽出除去成分を除去して極細繊維発生型繊維を極細化する方法が有機溶剤による顔料の溶出が無く広範囲な顔料を使用できる点で好ましい。また、必要に応じて所望の厚みに加圧加熱処理や分割処理などで厚みあわせを行う。また、極細繊維発生型繊維を極細化する前あるいは後に、少なくとも一面をバフイング処理等の起毛処理を施し、極細繊維を主体とした繊維繊維立毛面を形成させて表面に存在する極細繊維の平均立毛長を20～200 μ mのスエード調の皮革様シートとする。またシート状物は、必要により、揉み柔軟化処理、逆シールのブラッシングなどの仕上げ処理を行ってスエード調人工皮革を得ることができる。

【0032】

本発明のスエード調人工皮革は、必要に応じて樹脂層を付与して、銀付き調あるいは半銀付き調の人工皮革とすることもできる。また、表面を加熱し、平滑面に押圧することにより不織布表層部を熔融して樹脂層とすることもできる。表面に付与する樹脂としては、ポリウレタンやアクリルで代表される弾性重合体が好適に用いられるが、中でも、3次元絡合繊維構造体内部に含有される顔料および高分子弾性体を用いることが耐光堅牢性、摩擦堅牢性、発色性の良好なことから好ましい。また、本発明の効果を損なわない限りにおいて、極少量の染料あるいは少量の顔料を用いて染色処理を行っても良いが、耐光堅牢性、摩擦堅牢性、およびスエード感、表面タッチや風合い等、本発明の効果を妨げないように注意して行う必要がある。また、必要に応じて、本発明のスエード調人工皮革を上層に使用し、編物あるいは編物を下層となるよう貼りあわせたり、あるいは、本発明のスエード調人工皮革を上層に使用し、該スエード調人工皮革を構成する繊維とは異種の繊維からなる層を下層となるよう貼りあわせても構わない。

【 0 0 3 3 】

また、本発明のスエード調または半銀付き調人工皮革は、キセノンアークランプ耐光堅牢性評価（ブラックパネル温度＝83℃、積算照射照度＝20MJ）で、4級以上であることが好ましい。そして、湿潤下の耐摩擦堅牢性が、4級以上であることが好ましい。

【 0 0 3 4 】

本発明で得られたスエード調人工皮革は、極細繊維がカーボンブラック、高分子弾性体が顔料で着色されており、耐光堅牢性、摩擦堅牢性が非常に優れ、発色性、スエード感、表面タッチ、風合いなどの感性面、および表面強度、引裂強力、引張強力などの物性面も良好なものであり、スエードタイプとして、高耐光性が要求されるカーシート用、インテリア用はもとより、衣料用、服飾品、靴、袋物、各種手袋などに好適である。

【 0 0 3 5 】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。なお、実施例中の部および％は断りのない限り、質量に関するものである。

【 0 0 3 6 】

〔引張強力〕

J I S L 1 0 7 9 の 5 . 1 2 . 1 に準拠して幅 2 5 m m の試験片を M D 方向（縦方向）、C D 方向（横方向）から切り出して引張強力を測定し、その平均値で示した。

【 0 0 3 7 】

〔引裂強力〕

J I S L 1 0 7 9 の 5 . 1 4 の C 法に準拠して幅 2 5 m m の試験片を M D 方向（縦方向）、C D 方向（横方向）から切り出して引裂強力を測定し、その平均値で示した。

【 0 0 3 8 】

〔耐光堅牢性〕

スエード調人工皮革の表面にキセノンアークランプを100時間照射（ブラックパネル温度：83℃、積算照射照度：20MJ、水スプレー無し）した後の変色度をJIS L0804に規定する変退色グレースケールを用いて号判定を行い、その号判定を級として判定した。

【0039】

〔摩擦堅牢性〕

JIS L0801に準じて、ウェット状態で測定し級判定にて評価した。

【0040】

〔表面強度（表面摩擦性）〕

JIS L1096（6.17.5E法 マーチンデル法）にて測定。押圧荷重12kPa（gf/cm²）、摩耗回数5万回で測定した。

【0041】

〔水分散顔料の平均粒径〕

水分散顔料を、大塚化学株式会社製「ELS-800」を使用して動的光散乱法により測定し、キュムラント法（東京化学同人社発行「コロイド化学第IV巻コロイド化学実験法に記載」により解析して、顔料水分散体の平均粒子径を測定した。

【0042】

〔高分子弾性体の平均粒径〕

高分子弾性体水分散体の平均粒径については、大塚化学株式会社製「ELS-800」を使用して動的光散乱法により測定し、キュムラント法（東京化学同人社発行「コロイド化学第IV巻コロイド化学実験法に記載」により解析して、高分子弾性体水分散体の平均粒子径を測定した。また、スエード調人工皮革の高分子弾性体の平均粒径については、スエード調人工皮革に存在する高分子弾性体をエポキシ樹脂処理した後、透過型電子顕微鏡で観察することにより測定した。

【0043】

〔平均立毛長〕

スエード調人工皮革の断面方向を、走査型電子顕微鏡（倍率200倍）で10ヶ所以上観察し、表面繊維の立毛長を測定した。

【0044】

[顔料の平均粒径と分布状態、カーボンブラックの平均粒径と分布状態]

スエード調人工皮革の断面方向を、走査型電子顕微鏡（倍率4000～1万倍）で10ヶ所以上観察し、高分子弾性体中の顔料の平均粒径と分布状態、および極細繊維中のカーボンブラックの平均粒径と分布状態を測定した。

【0045】

実施例1

イソフタル酸5モル変性ポリエチレンテレフタレート（クラレ社製「クラペット」）（融点249℃）に対して一次平均粒径25 μ のカーボンブラックを20重量%混合したマスターペレット（大日精化社製）と、イソフタル酸5モル変性ポリエチレンテレフタレート（クラレ社製「クラペット」）（融点249℃）を混合した、カーボンブラックを1質量%含有したイソフタル酸5モル変性ポリエチレンテレフタレートを島成分とし、ポリビニルアルコール共重合体（クラレ社製「エクセパール」）（融点210℃）を海成分とし、島成分と海成分の質量比を70/30の割合で、100島になるよう口金より吐出させて複合紡糸した。紡糸後、延伸し可細化複合繊維を得た。この極細繊維発生型繊維に機械捲縮を付与し、その後51mmに切断し、カードで解繊した後クロスラップウエバーでウェブとした。次に1500パンチ/cm²の条件でニードルパンチを行い、目付600g/m²の繊維絡合不織布とした後、150℃の乾熱処理を行い繊維絡合不織布を面積換算で30%収縮させた。得られた可細化複合繊維不織布は、平均繊維繊度4.5デシテックスで、該可細化複合繊維を構成する島成分の繊度は平均で0.03デシテックスであった。平均粒子径0.3 μ mのグレー水分散顔料（大日本インキ社製「RyudyeWグレー」）と平均粒径0.3～0.4 μ mのポリエーテル系水分散エマルジョン（日華化学社製「エバファノール」AP-12）を固形分質量比率で10/90の比率で混合した水分散体に、感熱ゲル化剤（GE東芝シリコン社製「TPA-4390」）を固形分で2質量部添加して、不織布に対して顔料を含有した水分散高分子エマルジョンを固形分換算で100/50となるよう付与されるように、水分散体を不織布に含浸し、150℃の熱風で乾燥した。

【0046】

次いで160℃の温度に加熱したプレスロールで4 kg/cm²の条件で加圧処理を行い表面平滑化を行った後、厚み方向に垂直にスライサーにて2分割処理し、繊維質基体の非スライス面をサンドペーパーでバフイングして厚さ0.80mmに厚み合わせを行った後、他の面をエメリーバフ機で起毛処理して立毛面を形成した。次いでサーキュラー液流機を用い95℃で海成分であるポリビニルアルコール共重合体を抽出除去した。更に逆シールで仕上げ処理をして厚み0.80mm、比重が0.45 g/cm³、3次元絡合体と高分子弾性体の質量比が60/40、のスエード調人工皮革を得た。得られたスエード調人工皮革は、スエード感、表面タッチおよび風合いに優れたものであった。さらに、耐光堅牢性が5級、摩擦堅牢性が4-5級と非常に良好であり、引張強力30 kg/2.5cm、引裂強力4.0 kg、表面強度測定における減量40 mgと力学物性も良好なものであった。また、走査型顕微鏡で観察したところ、高分子弾性体中の顔料の平均粒径は0.2~0.3 μmで高分子弾性体中にほぼ均一に分散して顔料はほぼ高分子弾性体に埋包されており、極細繊維中のカーボンプラックはポリエステル樹脂中に均一分散してほぼ埋包されており、また表面繊維の平均立毛長は80 μmであった。また、透過型顕微鏡で観察したところ、高分子弾性体中の平均粒径は0.3 μmであった。

【0047】

実施例2

極細単繊維中のカーボンプラック含有量3質量%、高分子弾性体中の顔料を平均粒径0.4 μmの水分散黒顔料（大日本インキ社製「Ryudye Wブラック」）、水分散黒顔料と水分散高分子弾性体の質量比率を15/85に変更した以外は、実施例1と同様の操作を行い、スエード調人工皮革を得た。得られたスエード調人工皮革は、十分な黒度があってスエード感および表面タッチ、風合いに優れたものであった。さらに、耐光堅牢性が4-5級、摩擦堅牢性が4-5級と良好であり、引張強力30 kg/2.5cm、引裂強力3.5 kg、表面摩擦堅牢性での減量60 mgであった。また、走査型顕微鏡で観察したところ、高分子弾性体中の顔料の平均粒径は0.3~0.4 μmで高分子弾性体中にほぼ均一に分散して顔

料は主として高分子弾性体に埋包されており、表面繊維の平均立毛長は $90\ \mu\text{m}$ であった。

【0048】

実施例 3

高分子弾性体中の顔料を平均粒径 $0.2\ \mu\text{m}$ の水分散青顔料（大日本インキ社製「RyudyeWスカイブルー」）、水分散青顔料と水分散高分子弾性体の質量比率を $10/90$ 、下層に目付 $100\ \text{g}/\text{m}^2$ の丸編物を積層し、カーボンブラックを含有する極細単繊維と青顔料を含有する高分子弾性体の比率を $25/75$ に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、スエード調人工皮革を得た。得られたスエード調人工皮革は、十分な発色性を有しており、スエード感および表面タッチ、風合いに優れたものであった。さらに、耐光堅牢性が 5 級、摩擦堅牢性が 5 級と良好であり、引張強力 $60\ \text{kg}/2.5\text{cm}$ 、引裂強力 $6.0\ \text{kg}$ 、表面摩擦堅牢性での減量 $60\ \text{mg}$ と力学物性も良好なものであった。また、走査型顕微鏡で観察したところ、高分子弾性体中の顔料の平均粒径は $0.1\sim0.2\ \mu\text{m}$ で高分子弾性体中にほぼ均一に分散して顔料は主として高分子弾性体に埋包されており、また表面繊維の平均立毛長は $140\ \mu\text{m}$ であった。

【0049】

実施例 4

極細単繊維中のカーボンブラックの含有量を $0.2\ \text{質量}\%$ 、高分子弾性体中の顔料を平均粒径 $0.4\ \mu\text{m}$ の水分散ブラウン顔料（大日本インキ社製「RyudyeWブラウン」）、水分散ブラウン顔料と高分子弾性体の質量比率を $5/95$ 、3次元絡合体と高分子弾性体の質量比を $50/50$ に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、スエード調人工皮革を得た。得られたスエード調人工皮革は、スエード感および表面タッチ、風合いに優れたものであった。さらに、耐光堅牢性が 5 級、摩擦堅牢性が 5 級と良好であり、引張強力 $50\ \text{kg}/2.5\text{cm}$ 、引裂強力 $5.0\ \text{kg}$ 、表面摩擦堅牢性での減量 $20\ \text{mg}$ と力学物性も良好なものであった。また、走査型顕微鏡で観察したところ、高分子弾性体中の顔料の平均粒径は $0.3\sim0.4\ \mu\text{m}$ で高分子弾性体中にほぼ均一に分散して顔料は主として高分子弾性体に埋包されており、また表面繊維の平均立毛長は $60\ \mu\text{m}$ であった。

【 0 0 5 0 】

実施例 5

イソフタル酸変性ポリエチレンテレフタレート（宇部興産社製「宇部ナイロン 1 0 1 3 B K」）（融点 2 2 0℃）に変更し島数を 5 0 0 島（可細化複合繊維を構成する島成分の繊度は平均で 0. 0 0 5 デシテックス）、実施例 4 で使用した茶顔料を用い茶顔料を含有する高分子弾性体と 3 次元絡合体との質量比を 4 5 / 5 5 に変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行い、ヌバック調に近いスエード調人工皮革を得た。得られたスエード調人工皮革は、スエード感および表面タッチ、風合いに優れたものであった。さらに、耐光堅牢性が 4 級、摩擦堅牢性が 4 級と良好であり、引張強力 5 5 kg/2.5cm、引裂強力 5. 5 kg、表面摩擦堅牢性での減量 2 5 m g と力学物性も良好なものであった。また、走査型顕微鏡で観察したところ、高分子弾性体中の顔料の平均粒径は 0. 3 μ m で高分子弾性体中にほぼ均一に分散して顔料は主として高分子弾性体に埋包されており、また表面繊維の平均立毛長は 3 0 μ m であった。

【 0 0 5 1 】

実施例 6

イソフタル酸変性ポリエチレンテレフタレート（出光社製「出光ポリプロ「Y-2 0 0 0 G P」」（融点 1 6 8℃）、水分散顔料を実施例 4 で使用した茶顔料に変更し、下層に目付 1 0 0 g / m² のポリエステル系繊維編物を積層し、茶顔料を含有する高分子弾性体と 3 次元絡合体の質量比を 2 5 / 7 5 に変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行い、スエード調人工皮革を得た。得られたスエード調人工皮革は、スエード感および表面タッチ、風合いに優れたものであった。さらに、耐光堅牢性が 4 級、摩擦堅牢性が 4 級と良好であり、引張強力 5 0 kg/2.5cm、引裂強力 5. 0 kg、表面摩擦堅牢性での減量 5 0 m g と力学物性に特に優れたものであった。また、走査型顕微鏡で観察したところ、高分子弾性体中の顔料の平均粒径は 0. 3 ~ 0. 4 μ m で高分子弾性体中にほぼ均一に分散して顔料は主として高分子弾性体に埋包されており、また表面繊維の平均立毛長は 1 5 0 μ m であった。また、軽量感に優れたものであった。

【 0 0 5 2 】

実施例 7

実施例 1 で使用した単繊維ウェブを上層とし、下層に実施例 6 で使用した単繊維ウェブの目付 100 g/m^2 を積層した以外は実施例 1 と同様の操作を行い、スエード調人工皮革を得た。得られたスエード調人工皮革は、スエード感および表面タッチ、風合いに優れたものであった。さらに、耐光堅牢性が 4 級、摩擦堅牢性が 4 級と良好であり、引張強力 40 kg/2.5cm 、引裂強力 4.0 kg 、表面摩擦堅牢性での減量 50 mg と力学物性も良好なものであった。また、走査型顕微鏡で観察したところ、高分子弾性体中の顔料の平均粒径は $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ で高分子弾性体中にほぼ均一に分散して顔料は主として高分子弾性体に埋包されており、また表面繊維の平均立毛長は $100 \mu\text{m}$ であった。また、軽量感に優れたものであった。

【 0 0 5 3 】

実施例 8

島成分のイソフタル酸変性ポリエチレンテレフタレートをナイロン 6（融点 220°C ）、海成分のポリビニルアルコール共重合体をイソフタル酸ポリエチレングリコール変性アルカリ易抽出ポリエステル（クラレ社製）「R Y」（融点 245°C ）に変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行い、スエード調人工皮革を得た。得られたスエード調人工皮革は、スエード感および表面タッチ、風合いに優れたものであった。さらに、耐光堅牢性が 4 級、摩擦堅牢性が 4 級と良好であり、引張強力 55 kg/2.5cm 、引裂強力 5.5 kg 、表面摩擦堅牢性での減量 25 mg と力学物性も良好なものであった。また、走査型顕微鏡で観察したところ、高分子弾性体中の顔料の平均粒径は $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ で高分子弾性体中にほぼ均一に分散して顔料は主として高分子弾性体に埋包されており、また表面繊維の平均立毛長は $120 \mu\text{m}$ であった。

【 0 0 5 4 】

比較例 1

極細単繊維中のカーボンブラック含有量 3 質量%で、高分子弾性体へ顔料を添加することなく、黒色分散染料を 15%owf でサーキュラー染色機を用い 130°C で分散染色した以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、スエード調人工皮革を得

た。得られたスエード調人工皮革は、染色されていない高分子弾性体が目立ってスエード感に劣るものであり、また、耐光堅牢性が2級、摩擦堅牢性が2級と劣っていた。

【0055】

比較例 2

極細単繊維中のカーボンブラック含有量3質量%で、高分子弾性体中の顔料を平均粒径0.2~0.3 μm の水系黒顔料、水系黒顔料と高分子弾性体の質量比率を1/99で、比較例1と同様の黒色分散染料を10%owfでサーキュラー染色機を用い130℃で分散染色した以外は、実施例1と同様の操作を行い、スエード調人工皮革を得た。得られたスエード調人工皮革は、スエード、表面タッチ感に優れていたものあったが、耐光堅牢性が2-3級、摩擦堅牢性が2-3級と劣っていた。

【0056】

比較例 3

極細単繊維中のカーボンブラック含有量3質量%で、高分子弾性体へ顔料を添加することなく、黒色顔料染料（山陽色素社製「Emacol CTブラック」）を15%owfでサーキュラー染色機を用い100℃で顔料吸尽染色した後にアクリル系水分散体でバインダー樹脂処理を行った以外は、実施例1と同様の操作を行い、スエード調人工皮革を得た。得られたスエード調人工皮革は、スエード感と表面タッチに劣り風合いも硬いものであった。また、耐光堅牢性は4級と良好なものの、摩擦堅牢性が3級と劣っていた。

【0057】

比較例 4

島成分のポリエステル島数を10島にして極細単繊維の平均繊度を0.3デシテックスに変更した以外は、実施例1と同様の操作を行い、スエード調人工皮革を得た。得られたスエード調人工皮革は、ざらざらとした表面タッチでスエード感に劣り、また繊維が太いため繊維と高分子弾性体の色斑がやや目立って外観にも劣るものであった。

【0058】

比較例 5

高分子弾性体へ混合する顔料の平均粒径を $0.8 \mu\text{m}$ の白顔料へ変更した以外は、実施例 1 と同様の操作を行ったが、顔料が高分子弾性体溶液で沈降して工程性に劣ったものであった。また、得られたスエード調人工皮革は、引張強力が $20 \text{ kg} / 2.5 \text{ cm}$ 、耐表面摩耗性の減量が 100 mg と物性にも劣るものであった。また、スエード調人工皮革での顔料の平均粒径は $0.7 \sim 0.8 \mu\text{m}$ であった。

【 0 0 5 9 】

比較例 6

高分子弾性体へ混合する顔料の平均粒径を $0.05 \mu\text{m}$ の黄顔料（御国色素社製「ハイミクロンカラー」へ変更した以外は、実施例 1 と同様の操作を行ったが、顔料を混合した高分子弾性体溶液の部分的な顔料の凝集ゲル化および増粘が激しく、高分子弾性体よ付与する工程性に大きく劣ったものであった。また、得られたスエード調人工皮革は、耐光堅牢性が 2 - 3 級と劣ったものであった。また、走査型顕微鏡で観察したところ、高分子弾性体中の顔料の粒径斑が大きいものであった。

【 0 0 6 0 】

比較例 7

高分子弾性体中の顔料を 1 質量% に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、スエード調人工皮革を得た。得られたスエード調人工皮革は、やや発色性が不足し色斑がやや目立つものであった。また、耐光堅牢性が 2 級と劣っていた。

【 0 0 6 1 】

比較例 8

高分子弾性体中の顔料を 30 質量% に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、スエード調人工皮革を得た。得られたスエード調人工皮革は、スエード感、表面タッチ、風合いに優れたものであったが、耐摩擦堅牢性が 2 級と劣っていた。また、走査型顕微鏡で観察したところ、高分子弾性体中の顔料の平均粒径は約 $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ であったが、高分子弾性体の表面近傍にかなりの顔料が存

在して高分子弾性体に埋包されていないものが多かった。

【0062】

比較例 9

高分子弾性体と3次元絡合体の質量比を10:90に変更した以外は、実施例1と同様の操作を行い、スエード調人工皮革を得た。得られたスエード調人工皮革は、毛抜けが激しくスエード感に劣るのに加え発色性が不足しまた色斑も目立つものであり、表面強度測定での減量が150mgと劣るものであった。また、表面繊維の平均立毛長は300 μ mであった。

【0063】

比較例 10

高分子弾性体と3次元絡合体の質量比を70/30に変更した以外は、実施例1と同様の操作を行い、スエード調人工皮革を得た。得られたスエード調人工皮革は、スエード感に乏しく表面タッチに劣り、またゴム感の強い風合いであった。引裂強力が1kg、引張強力が10kg/2.5cmと力学物性にも劣るものであった。また、表面繊維の平均立毛長は20 μ mであった。

【0064】

比較例 11

極細繊維がカーボンブラックを10質量%含有すること以外は、実施例1と同様の操作を行い、スエード調人工皮革を得た。得られたスエード調人工皮革は、スエード感、表面タッチに優れていたが、耐摩擦堅牢性が2級、引裂強力が1kg、引張強力が10kg/2.5cmと劣るものであった。また、紡糸工程での断糸が多くて工程性にも劣っていた。走査型顕微鏡で観察したところ、極細短繊維中のカーボンブラック顔料が極細単繊維の表面近傍にかなり存在して極細単繊維に埋包されていないものが多かった。

【0065】

実施例 9

実施例1に得られたスエード調人工皮革の表面に、実施例1で用いたグレー顔料を含有した水分散高分子弾性体溶液を固形分濃度5%に希釈して200メッシュのグラビア機で固形分塗布量15g/m²となるように塗布し乾燥機で固化させ

た後、温度160℃でエンボス処理して、半銀付き調人工皮革を得た。得られた半銀付き調人工皮革は、立毛繊維と銀面の比率が60/40であり混在しており、半銀付き感、表面タッチおよび風合いに優れたものであった。さらに、耐光堅牢性が5級、摩擦堅牢性が4-5級と非常に良好であった。また表面繊維の平均立毛長は20 μ mであった。

【0066】

実施例10

実施例1に得られたスエード調人工皮革の表面に、実施例1で用いたグレー顔料を含有した水分散高弾性体溶液を固形分濃度20%に希釈して固形分塗布量100g/m²となるように50メッシュのグラビア機で3回塗布し乾燥機で固化させた後、温度160℃でエンボス処理して、銀面層が50 μ mの銀付き調人工皮革を得た。得られた銀付き調人工皮革は、銀面との一体感および風合いに優れたものであった。

【0067】

【発明の効果】

本発明は、耐光堅牢性、摩擦堅牢性などの堅牢性と発色性に優れ、風合い、スエード観、表面タッチが良好で、引裂強力や引張強力および表面強度に優れたスエード調人工皮革に関するものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐光堅牢性、摩擦堅牢性などの堅牢性と発色性に優れ、風合い、スエード観、表面タッチが良好で、引裂強力や引張強力および表面強度に優れたスエード調人工皮革を提供する。

【解決手段】 0.1デシテックス以下の極細繊維からなる3次元絡合体の内部に、高分子弾性体を付与してなるスエード調人工皮革であって、下記(1)～(4)、

- (1) 極細繊維がカーボンブラックを0～8質量%含有していること、
 - (2) 高分子弾性体が平均粒径0.08～0.6 μ mの顔料を2～20質量%含有していること、
 - (3) 高分子弾性体と3次元絡合体の質量比が、15:85～60:40であること、
 - (4) 表面に存在する極細繊維の平均立毛長が10～200 μ mであること、
- を満足することを特徴とするスエード調人工皮革。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001085]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日
[変更理由] 新規登録
住 所 岡山県倉敷市酒津1621番地
氏 名 株式会社クラレ
2. 変更年月日 2003年 4月22日
[変更理由] 名称変更
住 所 岡山県倉敷市酒津1621番地
氏 名 株式会社クラレ